

Introducing liq. phase reactants into reaction chamber - by passing liq. into vaporiser contg. microporous packing then transporting vapour to reactor using carrier gas

Patent Number: FR2692597
Publication date: 1993-12-24
Inventor(s): SVEN LINDFORS;; TUOMO SUNTOLA;; VESA LUJALA;; PEKKA SOININEN;; MARKKU TAMMENMAA
Applicant(s): MIKROKEMIA OY (FI)
Requested Patent: ☐ FR2692597
Application Number: FR19930007243 19930616
Priority Number(s): FI19920002852 19920618
IPC Classification: C23C16/00; B01J4/00; B01J20/02; B01J20/20; B01D1/00
EC Classification: C23C16/448B
Equivalents: ☐ FI91422B, ☐ FI91422C, FI922852

Abstract

A predetermined flow of liq. is passed into a vaporiser contg. a microporous packing at constant temp. A carrier gas transports the vaporised liq. to a chemical, e.g. vapour deposition, reactor. The packing acts as a buffer store by adsorbing the liq. and, during continuous operation, the vaporiser is at steady state with liq. feed rate equal to vapour exit rate. A tubular vaporisation chamber (5) is fed via a liq. inlet (6) and carrier gas inlet (7). Vaporised reactant exits at the bottom (9). A porous packing (9) at the centre of the chamber (5) is fed with liq. by a tube (10) and surrounded by heater elements (11).
USE/ADVANTAGE - For control of liq. reactant concns. esp. in chemical vapour deposition reactors. The appts. smooths out fluctuations in liq. feed due to bubble formation, gas flow variation, etc. encountered in existing systems.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 692 597

②1 N° d'enregistrement national :

93 07243

⑤1 Int Cl⁹ : C 23 C 16/00 , B 01 J 4/00 , 20/02 , 20/20 , B 01 D 1/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 16.06.93.

③0 Priorité : 18.06.92 FI 922852.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 24.12.93 Bulletin 93/51.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : MIKROKEMIA OY — FI.

⑦2 Inventeur(s) : Suntola Tuomo, Lindfors Sven,
Tammenmaa Markku, Soininen Pekka et Lujala Vesa.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Ores.

⑤4 Procédé et appareil pour introduire des réactifs en phase liquide dans un réacteur chimique, et application
au dépôt chimique en phase vapeur d'un revêtement sur un substrat.

⑤7 La présente invention est relative à un procédé et à un
appareil pour introduire des réactifs liquides dans un réac-
teur chimique dans lequel les réactifs sont en phase ga-
zeuse. Selon ce procédé, un écoulement pré-déterminé de
réactif est introduit dans un vaporisateur (4), dans lequel le
réactif est soumis à une vaporisation, après quoi la vapeur,
résultante est transportée dans le réacteur chimique, dans
lequel le réactif réagit avec un substrat ou d'autres précur-
seurs placés dans le réacteur. Selon la présente invention,
le réactif est absorbé dans le vaporisateur (4) dans un ma-
tériel poreux (9), auquel est transférée la chaleur, de vapo-
risation nécessaire. Il est avantageux de faire fonctionner
le vaporisateur de façon continue (dans des conditions de
régime stationnaire), le débit volumétrique du liquide par
rapport au taux d'entrée de chaleur de vaporisation dans le
matériau poreux étant ajusté de telle sorte que le taux de
vaporisation du liquide du matériau poreux est égal au taux
d'entrée au moins pendant une période de temps moyen-
née. Le matériau poreux joue le rôle d'un stockage tampon
de réactif liquide, nivelle des fluctuations de l'alimentation
du liquide et empêche ainsi la formation de gouttelettes de
provoquer des fluctuations dans l'écoulement de sortie du
vaporisateur.

FR 2 692 597 - A1



PROCEDE ET APPAREIL POUR INTRODUIRE DES REACTIFS EN
PHASE LIQUIDE DANS UN REACTEUR CHIMIQUE

La présente invention est relative à un procédé pour l'alimentation de réactifs en phase liquide dans un réacteur chimique dans lequel les réactifs sont en phase gazeuse.

Selon ce procédé, une quantité pré-déterminée (débit volumétrique) d'au moins un réactif est introduite dans un vaporisateur, dans lequel le réactif est laissé se vaporiser, après quoi la vapeur est dirigée vers un réacteur chimique dans lequel le réactif réagit avec un substrat contenu dans le réacteur ou avec d'autres matières de départ.

L'invention concerne aussi un appareil pour vaporiser des réactifs en phase liquide et les introduire en quantité mesurée dans un réacteur chimique.

Les films minces sont faits dans des réacteurs chimiques, dans lesquels les réactifs sont amenés en phase gazeuse dans l'espace de réaction et laissés réagir avec un substrat planaire. Fréquemment, les réactifs sont liquides à la température ambiante jusqu'au moment où ils sont vaporisés dans un vaporisateur séparé avant d'être introduits dans le réacteur.

Parmi les procédés de vaporisation connus dans l'art, il faut mentionner le procédé de barbotage appliqué en particulier en association avec les procédés de dépôt de films minces par vapeur chimique (procédés CVD). Ce procédé utilise une source contenant à température constante, le composé liquide à travers lequel barbote le gaz porteur avec un débit constant. Avec une

telle source, l'administration dosée du réactif est contrôlée par l'ajustement de la température du liquide qui détermine la pression de vapeur et du débit volumétrique du gaz porteur qui détermine la vitesse de transfert du réactif.

- 5 Certains inconvénients sont cependant associés à ces techniques classiques. Par exemple, pour obtenir un dosage précis avec la source soumise à un barbotage décrite plus haut, la température du liquide doit pouvoir être stabilisée de façon précise à un niveau désiré. De même, le débit volumétrique du gaz
- 10 porteur doit être contrôlé très précisément. Même si ces paramètres sont contrôlés, un autre facteur crucial difficile à maîtriser est représenté par le degré de saturation dans le gaz porteur sortant de la source soumise à un barbotage. Ce facteur dépend entre autres, de la dimension des bulles et de la longueur
- 15 du parcours effectué dans la phase liquide, à savoir du niveau de remplissage de la source. De plus, la température du gaz porteur introduit dans la source soumise à un barbotage doit être stabilisée pour maintenir le degré de saturation à une valeur constante. Lorsque les paramètres de fonctionnement de la
- 20 source sont modifiés, il en résulte des changements du degré de saturation qui sont impossibles à prédire avec suffisamment de précision, si bien que des changements souhaitables de la vitesse avec laquelle le réactif quitte la source sont difficiles à contrôler avec précision sans une caractérisation importante et en
- 25 profondeur de la source.

- Un mode de réalisation différent de celui qui est décrit plus haut pour la vaporisation des réactifs liquides, est connu d'après la publication de la demande WO 91/19017. Ce procédé de l'art antérieur est caractérisé en ce que les réactifs sont dirigés,
- 30 sous forme d'un écoulement de liquide contrôlé avec un débit volumétrique stabilisé avec précision, vers une soupape de détente dans laquelle les réactifs liquides sont vaporisés, après quoi la vapeur obtenue est envoyée dans un réacteur maintenu à une faible pression. La dimension de l'orifice de la soupape de
- 35 détente peut être contrôlée ici en fonction de la pression d'entrée

du liquide entrant pour éliminer les variations de l'écoulement de liquide et pour améliorer la stabilité de l'écoulement de la phase gazeuse. Un tel arrangement n'a cependant pas non plus fonctionné de façon satisfaisante en cas de variations
5 importantes et soudaines de la charge d'alimentaion du réactif en phase liquide. De plus, l'orifice de la buse de la soupape de détente a tendance à s'obstruer et en raison de son principe de fonctionnement mécanique, risque de présenter des troubles de fonctionnement.

10 Un objet de la présent invention est de surmonter les inconvénients associés à la technologie classique et de fournir un arrangement entièrement nouveau pour alimenter en réactifs en phase liquide des réacteurs chimiques fonctionnant avec des réactifs en phase gazeuse.

15 Les recherches associées à la présente invention ont montré que les quantités de produits chimiques liquides utilisées dans la préparation de films minces sont si faibles que leur introduction par pompage dans le vaporisateur sous forme d'un écoulement stationnaire est trop difficile en raison des forces de
20 tension superficielle, qui provoquent la formation de gouttes.

D'après ce qui précède, la présente invention repose sur le concept de l'utilisation d'un vaporisateur capable de jouer le rôle d'un stockage tampon pour le liquide à vaporiser afin de niveler les variations de débit présentes dans la charge liquide. A
25 ce propos, le vaporisateur selon l'invention comprend au moins partiellement un matériau poreux mouillable, qui est capable d'empêcher la formation de gouttes par absorption du liquide.

Plus spécifiquement le réactif selon l'invention est caractérisé par ce qui est indiqué dans la partie caractérisante de
30 la revendication 1.

De plus, l'appareil selon l'invention est caractérisé par ce qui est indiqué dans la partie caractérisante de la revendication
9.

Un matériau poreux mouillable dans le contexte de
35 cette demande se réfère à un matériau dans lequel la dimension

des pores est si faible qu'elle rend les forces interactives entre un liquide et les pores (par exemple, les forces capillaires et cohésives) plus fortes que les forces de tension superficielle, permettant ainsi au liquide de pénétrer dans les pores et de
5 s'étaler à l'intérieur du matériau. Les dimensions maximum des pores varient en fonction du réactif utilisé, mais sont typiquement de l'ordre de 0,1 à 100 nm, de préférence d'environ 1 à 30 nm. En particulier, l'élément poreux est fait à partir d'un matériau inorganique, qui est inerte par rapport au réactif, comme un
10 matériau à base de céramique ou de produit minéral. Des exemples typiques à noter de ceux-ci comprennent divers matériaux à base de silicate. L'élément poreux peut aussi être fait de graphite, dont la conductivité thermique est avantageuse à plusieurs égards selon l'invention. D'autres matériaux convenables pour préparer
15 des éléments poreux incluent aussi différents carbures, comme un carbure de silicium.

Le matériau poreux peut être façonné selon une quelconque forme commode. Le rapport surface/volume du matériau est choisi en fonction de la capacité tampon requise pour
20 le matériau à vaporiser, ou de l'amplitude des fluctuations dans la charge de liquide. Le plus souvent, comme cela sera décrit ci-après, l'écoulement de liquide vers le vaporisateur doit être maintenu à une valeur extrêmement stable, si bien que le matériau poreux doit avoir de préférence une aire très importante. Dans
25 l'exemple décrit ci-après, le matériau du substrat pour la vaporisation est de forme cylindrique, si bien que sa coupe droite dans la direction de l'alimentation du liquide est circulaire. Si cela est désiré, l'élément poreux peut être dans une variante, par exemple, de forme plane, conique ou sphérique. Il faut de plus noter
30 que le concept de "surface" se réfère ici à la surface géométrique de l'élément poreux, habituellement dénommée enveloppe.

Le réactif imprégné est vaporisé à partir du matériau poreux lorsque celui-ci reçoit une quantité suffisante d'énergie de vaporisation. De façon habituelle et avantageuse, le transfert de
35 chaleur au matériau poreux a lieu à partir d'une source de chaleur

convenable. Un transfert de chaleur contrôlé et efficace dans le vaporisateur est important, parce que le réactif fixe de grandes quantités de chaleur pendant la vaporisation et un tel transfert de chaleur peut être réalisé au moyen d'une source de chaleur à température constante.

Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, on effectue la vaporisation en entourant le matériau poreux avec des éléments de chauffage qui envoient de la chaleur sur ce matériau, depuis lequel elle est ensuite transférée au liquide. Sous l'effet de la chaleur, le liquide est vaporisé dans l'espace entourant le matériau poreux à partir duquel il est ensuite envoyé vers un réacteur à une vitesse suffisamment élevée pour assurer la vaporisation du liquide sous forme d'un écoulement en phase gazeuse essentiellement stable à partir du matériau poreux.

Différentes sortes d'éléments de chauffage radiants tels que, par exemple, des éléments de chauffage électriques peuvent être employés en tant qu'éléments de chauffage. Les éléments de chauffage peuvent aussi être placés à l'intérieur du matériau poreux après usinage d'ouvertures ou de trous dans le matériau pour insérer les éléments de chauffage. Comme cela est mentionné plus haut, les éléments de chauffage sont de préférence réglés à une température constante.

Selon un mode de réalisation préféré, le matériau poreux est formé autour d'un premier élément de chauffage axial concentrique ayant par exemple, une enveloppe cylindrique, à partir de laquelle la chaleur est transférée par conduction au matériau poreux. A l'extérieur de l'enveloppe cylindrique est ménagé le passage nécessaire à l'écoulement de la vapeur et le côté extérieur du passage est délimité par un autre élément de chauffage cylindrique, à partir duquel la chaleur est transférée au matériau poreux par radiation. Dans ce mode de réalisation, l'arrangement préféré consiste à fournir assez de chaleur à l'enveloppe extérieure du vaporisateur au moyen du second élément de chauffage pour empêcher la condensation de la vapeur sur l'intérieur de l'enveloppe du vaporisateur.

6

Le chauffage peut aussi être effectué de telle sorte que l'espace (passage pour l'écoulement de vapeur) entourant le matériau poreux est balayé par un gaz chaud, par exemple, un gaz porteur chauffé qui entraîne les vapeurs formées vers le réacteur.

Lorsque le vaporisateur est conçu en tant qu'appareil faisant corps avec les buses d'entrée du réacteur chimique, de la chaleur est transférée au vaporisateur à partir de la buse par conduction. Comme les buses d'entrée d'un réacteur chimique sont souvent maintenues à une température constante, il est avantageux de transférer la perte de chaleur par conduction à partir de la buse pour chauffer le vaporisateur.

Comme cela est mentionné plus haut, selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, la vapeur est envoyée dans le réacteur à l'aide d'un gaz porteur. Selon un mode de réalisation préféré, le vaporisateur fonctionne à la même pression que le réacteur chimique. Ainsi, lorsque le vaporisateur est raccordé à un appareil CVD fonctionnant à la pression atmosphérique, tel que décrit dans l'exemple ci-après, le réactif et le gaz porteur sont envoyés dans le réacteur à cette pression.

Eventuellement, le transport du liquide vaporisé peut aussi être effectué par connexion du vaporisateur directement au point d'utilisation, c'est-à-dire le réacteur chimique et maintien de ce dernier à la même pression que celle du vaporisateur, si bien que la vapeur de réactif est transportée par diffusion libre vers le réacteur, ou dans une variante, par maintien du réacteur à une pression inférieure à celle du vaporisateur, de telle sorte que le réactif vaporisé va être aspiré dans le réacteur.

Le liquide peut être introduit à un point quelconque du matériau poreux. Il est avantageux, cependant, que l'orientation du matériau poreux soit essentiellement verticale, que le liquide qui est amené à son extrémité supérieure s'étale vers le bas par gravité et sur les côtés sous l'effet des forces capillaires et cohésives ainsi que d'autres forces physiques d'effet similaire. Dans l'exemple fourni ci-après, le matériau poreux a la forme d'un

barreau vertical dont l'extrémité supérieure a un évidement aligné coaxialement, dans lequel peut être introduit le liquide. En introduisant le liquide coaxialement par rapport au barreau, on obtient un étalement régulier du liquide sur toute la section droite du barreau, si bien que la vitesse d'évaporation du liquide à partir de la surface du barreau devient homogène.

La quantité et la précision du dosage de vapeur dépendent principalement du débit volumétrique du liquide d'alimentation. La quantité de réactif à vaporiser et à transporter sous forme de vapeur dans le réacteur est régulée par le contrôle de la vitesse de pompage du liquide à laquelle le réactif liquide est envoyé de façon dosée dans l'élément de vaporisation. La pompe doit avoir une structure permettant un écoulement régulier et contrôlé indépendant de la contre-pression. Ces types de pompe sont, par exemple, des pompes doseuses à piston et péristaltique dont la puissance varie linéairement avec la vitesse de rotation de la pompe, permettant ainsi un contrôle précis du volume de liquide envoyé par modification de la puissance de la pompe.

Comme cela est évident d'après ce qui précède, le matériau poreux joue le rôle d'un stockage tampon du réactif liquide, élimine l'effet des variations du débit d'alimentation et empêche ainsi la formation de gouttes de provoquer des changements de la puissance du vaporisateur. Selon la présente invention, la matière à vaporiser est traitée selon un mode de fonctionnement stationnaire stabilisé. Ce concept est décrit en détail ci-après.

Le liquide est converti en vapeur dans l'élément de vaporisation selon l'invention et transporté avec le gaz porteur à la même vitesse que celle de son introduction dans le vaporisateur. Dans le fonctionnement à l'état stationnaire du matériau poreux, il se forme donc des gradients "d'humidité" axial et radial à l'intérieur du matériau, qui d'un côté dépendent du débit d'alimentation du liquide provenant de la pompe doseuse et de l'autre, de la température de fonctionnement du vaporisateur ou plus exactement en fait, de la quantité d'énergie thermique provenant

de l'élément de chauffage extérieur du vaporisateur vers le matériau poreux de vaporisation. En régime stationnaire, le matériau poreux contient le liquide à vaporiser absorbé dans le stockage tampon. L'importance de ce stockage dépend de la

5 vitesse de pompage du liquide, de la température de fonctionnement de l'élément de chauffage et des dimensions géométriques du matériau poreux. Le stockage tampon nivelle efficacement des variations à court terme dans l'alimentation du liquide, ce qui allège substantiellement les spécifications de l'unité

10 de pompage quant aux fluctuations.

La gamme de fonctionnement du vaporisateur peut être déterminée de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 &M_{in,l} = M_{out,g} && \text{en régime stationnaire} \\
 &M_{in,l} < M_{in,l,max}(T) \\
 15 \quad &M_{st} > 0
 \end{aligned}$$

où

$M_{in,l}$ = débit massique du liquide pompé vers le vaporisateur

$M_{out,g}$ = débit massique de vapeur transportée depuis le

20 $M_{in,l,max}(T)$ = débit massique maximum de liquide qu'un vaporisateur donné peut vaporiser à la température de fonctionnement T de l'élément de chauffage.

25 M_{st} = quantité de liquide contenue dans le vaporisateur en régime stationnaire.

Si $M_{in,l}$ est supérieur à $M_{in,l,max}(T)$, le taux de vaporisation reste insuffisant pour vaporiser la quantité entière de liquide pompée dans le vaporisateur, mais la formation de

30 gouttelettes dans le vaporisateur commence plutôt. En plus de la température T , $M_{in,l,max}$ dépend des dimensions et de la structure du vaporisateur, en particulier de la quantité de chaleur qui est transférée à partir de l'élément de chauffage par le matériau poreux du vaporisateur dans le liquide à vaporiser.

La figure 3 montre des courbes de $M_{in,l,max}(T)$ pour l'eau et l'éthanol, et leurs mélanges, déterminées de façon expérimentale pour un vaporisateur selon le mode de réalisation décrit ci-après à titre d'exemple.

5 La gamme de fonctionnement du vaporisateur correspond à la surface délimitée par le graphique et l'axe de température. Lors de la sélection du point de fonctionnement, il est important de rester en-dessous de la courbe et à une distance suffisante de celle-ci.

10 Si la stabilité thermique du réactif liquide à vaporiser n'impose pas de quelconque restriction quant à la température du vaporisateur, la capacité du vaporisateur peut être simplement augmentée par élévation de sa température de fonctionnement.

Dans la situation limite dans laquelle $M_{st} = 0$, le liquide
15 est évaporé à la même vitesse que celle à laquelle il est pompé vers l'extrémité supérieure du vaporisateur, si bien que le matériau poreux reste sec. Aucun stockage tampon interne de liquide n'est alors formé dans le vaporisateur et celui-ci ne réussit pas à fournir un nivellement des fluctuations à court terme de la
20 vitesse de pompage. Le point de fonctionnement du vaporisateur est donc avantageusement fixé à une température correspondant à une valeur suffisamment élevée de M_{st} . Lorsque la température de l'élément de chauffage est modifiée tandis que la vitesse de pompage est maintenue constante, le vaporisateur s'ajuste à un
25 nouveau point de fonctionnement en régime stationnaire, qui est différent du précédent en ce que $M_{st}(T_2) \neq M_{st}(T_1)$, en supposant que l'opération soit maintenue dans la gamme de fonctionnement du vaporisateur. Pendant la phase de changement, l'état de non équilibre $M_{out,g} \neq M_{st}(M_{in,l})$ prévaut. M_{st} change
30 aussi pour un quelconque changement de la vitesse de pompage à une température de fonctionnement constante, jusqu'à obtention d'un nouveau point de fonctionnement en régime stationnaire, c'est-à-dire $M_{st}(M_{in,l,2}) \neq M_{st}(M_{in,l,1})$. Alors que M_{st} change, l'aire efficace de la surface de vaporisation change aussi.

35 Un avantage particulier offert par un fonctionnement

en régime stationnaire est qu'aucune distillation ne peut avoir lieu, puisque tout le liquide pompé est transformé en phase gazeuse. Donc, selon la présente invention, les mélanges de réactifs en phase gazeuse peuvent être faits par mélange des réactifs
5 désirés en phase liquide et ensuite vaporisation du mélange liquide. Grâce au fonctionnement en régime stationnaire, la composition de la vapeur est identique à celle du mélange liquide, même si le mélange n'est pas un mélange liquide azéotrope. Cet avantage fournit des possibilités notablement améliorées par rapport à ce
10 que permet la technologie classique dans la fabrication de films minces.

Dans ce qui suit, la présente invention est examinée plus en détail en référence aux diagrammes ci-joints dans lesquels:
la figure 1 est un diagramme illustrant la construction de
15 l'appareil fournissant une administration dosée selon l'invention,
la figure 2 montre en vue latérale, la coupe longitudinale du vaporisateur employé selon la présente invention,
la figure 3 montre des courbes de $M_{n,l,max}(T)$ déterminées expérimentalement pour l'eau et l'éthanol et leurs mélanges, pour
20 le vaporisateur illustré dans la figure 1,
la figure 4 montre un diagramme illustrant la construction d'un appareil CVD fonctionnant à pression ambiante (pression atmosphérique), et
la figure 5 est un diagramme illustrant l'arrangement de
25 l'introduction des réactifs par les buses d'un appareil APCVD selon le procédé de l'invention.

La figure 1 montre le système de dosage et de vaporisation selon la présente invention représenté par ses parties principales : un système d'alimentation de gaz 1 pour le gaz
30 porteur, un récipient 2 pour le réactif liquide, une pompe doseuse de précision 3 et un vaporisateur 4.

Le gaz porteur employé est le même gaz que celui qui est utilisé pour former l'atmosphère de gaz du réacteur chimique, avantageusement un gaz inerte vis-à-vis du réactif devant être
35 vaporisé, comme l'azote ou l'argon, ou l'air. Dans certains cas, un

réactif gazeux comme l'oxygène, peut être employé. Le gaz porteur est transporté vers le vaporisateur 4 dans lequel il est introduit à une faible pression ou à la pression atmosphérique. Il est avantageux d'introduire le gaz dans le vaporisateur à la même
5 pression que celle qui règne dans le réacteur. Si nécessaire, une atmosphère de gaz inerte est fournie dans le récipient 2 pour le réactif liquide afin d'empêcher une oxydation du réactif.

Le contrôle du système de dosage repose sur le fonctionnement en régime stationnaire dans lequel une quantité
10 équivalente du réactif est éliminée sous forme vapeur à partir du vaporisateur 4 alors qu'il est pompé sous forme liquide dans celui-ci. La possibilité de contrôle et la précision de la pompe 3 sont les paramètres cruciaux de la charge de réactif. La pompe 3 est avantageusement une pompe doseuse péristaltique ou du type à
15 piston, dont la vitesse de pompage peut être ajustée pour contrôler le débit volumétrique du réactif à vaporiser dans le vaporisateur et à introduire sous forme de vapeur dans le réacteur. En prenant les réactifs liquides simultanément à partir de deux ou plusieurs sources et en combinant leurs écoulements
20 liquides en un mélange de liquides avant entrée dans le vaporisateur, on peut utiliser les pompes doseuses pour fournir un contrôle extrêmement précis de la composition du mélange liquide combiné et donc du mélange sous forme vapeur.

Le liquide pompé est converti en vapeur dans
25 l'élément 4 de vaporisation fonctionnant en régime stationnaire et transporté avec le gaz porteur à la même vitesse que celle à laquelle il est introduit dans l'élément. La composition de vapeur est la même que celle du liquide pompé. Dans ce mode de réalisation, la quantité et la précision du dosage de vapeur
30 dépendent du débit d'entrée du liquide. D'éventuelles fluctuations de l'écoulement de liquide peuvent être nivelées.

La figure 2 montre un mode de réalisation préféré du vaporisateur. Le vaporisateur comprend une chambre 5 tubulaire de vaporisation ayant une buse d'alimentation 6 pour le liquide à
35 son extrémité supérieure et une buse d'alimentation 7 pour le gaz

de l'élément de chauffage extérieur du vaporisateur vers le matériau poreux de vaporisation. En régime stationnaire, le matériau poreux contient le liquide à vaporiser absorbé dans le stockage tampon. L'importance de ce stockage dépend de la
 5 vitesse de pompage du liquide, de la température de fonctionnement de l'élément de chauffage et des dimensions géométriques du matériau poreux. Le stockage tampon nivelle efficacement des variations à court terme dans l'alimentation du liquide, ce qui allège substantiellement les spécifications de l'unité
 10 de pompage quant aux fluctuations.

La gamme de fonctionnement du vaporisateur peut être déterminée de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 & \text{Min},l = \text{Mout},g && \text{en régime stationnaire} \\
 & \text{Min},l < \text{Min},l,\text{max} (T) \\
 15 \quad & \text{Mst} > 0 \\
 & \text{où} \\
 & \text{Min},l &= \text{débit massique du liquide pompé vers le} \\
 & & \text{vaporisateur} \\
 & \text{Mout},g &= \text{débit massique de vapeur transportée depuis le} \\
 20 \quad & & \text{vaporisateur} \\
 & \text{Min},l,\text{max} (T) = \text{débit massique maximum de liquide qu'un} \\
 & & \text{vaporisateur donné peut vaporiser à la} \\
 & & \text{température de fonctionnement } T \text{ de l'élément de} \\
 & & \text{chauffage.} \\
 25 \quad & \text{Mst} &= \text{quantité de liquide contenue dans le vaporisateur} \\
 & & \text{en régime stationnaire.}
 \end{aligned}$$

Si Min,l est supérieur à $\text{Min},l,\text{max} (T)$, le taux de vaporisation reste insuffisant pour vaporiser la quantité entière de liquide pompée dans le vaporisateur, mais la formation de
 30 gouttelettes dans le vaporisateur commence plutôt. En plus de la température T , Min,l,max dépend des dimensions et de la structure du vaporisateur, en particulier de la quantité de chaleur qui est transférée à partir de l'élément de chauffage par le matériau poreux du vaporisateur dans le liquide à vaporiser.

La figure 3 montre des courbes de $M_{in,l,max}(T)$ pour l'eau et l'éthanol, et leurs mélanges, déterminées de façon expérimentale pour un vaporisateur selon le mode de réalisation décrit ci-après à titre d'exemple.

5 La gamme de fonctionnement du vaporisateur correspond à la surface délimitée par le graphique et l'axe de température. Lors de la sélection du point de fonctionnement, il est important de rester en-dessous de la courbe et à une distance suffisante de celle-ci.

10 Si la stabilité thermique du réactif liquide à vaporiser n'impose pas de quelconque restriction quant à la température du vaporisateur, la capacité du vaporisateur peut être simplement augmentée par élévation de sa température de fonctionnement.

Dans la situation limite dans laquelle $M_{st} = 0$, le liquide
15 est évaporé à la même vitesse que celle à laquelle il est pompé vers l'extrémité supérieure du vaporisateur, si bien que le matériau poreux reste sec. Aucun stockage tampon interne de liquide n'est alors formé dans le vaporisateur et celui-ci ne réussit pas à fournir un nivellement des fluctuations à court terme de la
20 vitesse de pompage. Le point de fonctionnement du vaporisateur est donc avantageusement fixé à une température correspondant à une valeur suffisamment élevée de M_{st} . Lorsque la température de l'élément de chauffage est modifiée tandis que la vitesse de pompage est maintenue constante, le vaporisateur s'ajuste à un
25 nouveau point de fonctionnement en régime stationnaire, qui est différent du précédent en ce que $M_{st}(T_2) \neq M_{st}(T_1)$, en supposant que l'opération soit maintenue dans la gamme de fonctionnement du vaporisateur. Pendant la phase de changement, l'état de non équilibre $M_{out,g} \neq M_{st}(M_{in,l})$ prévaut. M_{st} change
30 aussi pour un quelconque changement de la vitesse de pompage à une température de fonctionnement constante, jusqu'à obtention d'un nouveau point de fonctionnement en régime stationnaire, c'est-à-dire $M_{st}(M_{in,l,2}) \neq M_{st}(M_{in,l,1})$. Alors que M_{st} change, l'aire efficace de la surface de vaporisation change aussi.

35 Un avantage particulier offert par un fonctionnement

en régime stationnaire est qu'aucune distillation ne peut avoir lieu, puisque tout le liquide pompé est transformé en phase gazeuse. Donc, selon la présente invention, les mélanges de réactifs en phase gazeuse peuvent être faits par mélange des réactifs
5 désirés en phase liquide et ensuite vaporisation du mélange liquide. Grâce au fonctionnement en régime stationnaire, la composition de la vapeur est identique à celle du mélange liquide, même si le mélange n'est pas un mélange liquide azéotrope. Cet avantage fournit des possibilités notablement améliorées par rapport à ce
10 que permet la technologie classique dans la fabrication de films minces.

Dans ce qui suit, la présente invention est examinée plus en détail en référence aux diagrammes ci-joints dans lesquels:
la figure 1 est un diagramme illustrant la construction de
15 l'appareil fournissant une administration dosée selon l'invention,
la figure 2 montre en vue latérale, la coupe longitudinale du vaporisateur employé selon la présente invention,
la figure 3 montre des courbes de $Min, I, max (T)$ déterminées expérimentalement pour l'eau et l'éthanol et leurs mélanges, pour
20 le vaporisateur illustré dans la figure 1,
la figure 4 montre un diagramme illustrant la construction d'un appareil CVD fonctionnant à pression ambiante (pression atmosphérique), et
la figure 5 est un diagramme illustrant l'arrangement de
25 l'introduction des réactifs par les buses d'un appareil APCVD selon le procédé de l'invention.

La figure 1 montre le système de dosage et de vaporisation selon la présente invention représenté par ses parties principales : un système d'alimentation de gaz 1 pour le gaz
30 porteur, un récipient 2 pour le réactif liquide, une pompe doseuse de précision 3 et un vaporisateur 4.

Le gaz porteur employé est le même gaz que celui qui est utilisé pour former l'atmosphère de gaz du réacteur chimique, avantageusement un gaz inerte vis-à-vis du réactif devant être
35 vaporisé, comme l'azote ou l'argon, ou l'air. Dans certains cas, un

réactif gazeux comme l'oxygène, peut être employé. Le gaz porteur est transporté vers le vaporisateur 4 dans lequel il est introduit à une faible pression ou à la pression atmosphérique. Il est avantageux d'introduire le gaz dans le vaporisateur à la même
5 pression que celle qui règne dans le réacteur. Si nécessaire, une atmosphère de gaz inerte est fournie dans le récipient 2 pour le réactif liquide afin d'empêcher une oxydation du réactif.

Le contrôle du système de dosage repose sur le fonctionnement en régime stationnaire dans lequel une quantité
10 équivalente du réactif est éliminée sous forme vapeur à partir du vaporisateur 4 alors qu'il est pompé sous forme liquide dans celui-ci. La possibilité de contrôle et la précision de la pompe 3 sont les paramètres cruciaux de la charge de réactif. La pompe 3 est avantageusement une pompe doseuse péristaltique ou du type à
15 piston, dont la vitesse de pompage peut être ajustée pour contrôler le débit volumétrique du réactif à vaporiser dans le vaporisateur et à introduire sous forme de vapeur dans le réacteur. En prenant les réactifs liquides simultanément à partir de deux ou plusieurs sources et en combinant leurs écoulements
20 liquides en un mélange de liquides avant entrée dans le vaporisateur, on peut utiliser les pompes doseuses pour fournir un contrôle extrêmement précis de la composition du mélange liquide combiné et donc du mélange sous forme vapeur.

Le liquide pompé est converti en vapeur dans
25 l'élément 4 de vaporisation fonctionnant en régime stationnaire et transporté avec le gaz porteur à la même vitesse que celle à laquelle il est introduit dans l'élément. La composition de vapeur est la même que celle du liquide pompé. Dans ce mode de réalisation, la quantité et la précision du dosage de vapeur
30 dépendent du débit d'entrée du liquide. D'éventuelles fluctuations de l'écoulement de liquide peuvent être nivelées.

La figure 2 montre un mode de réalisation préféré du vaporisateur. Le vaporisateur comprend une chambre 5 tubulaire de vaporisation ayant une buse d'alimentation 6 pour le liquide à
35 son extrémité supérieure et une buse d'alimentation 7 pour le gaz

porteur en tant qu'embranchement séparé. Une buse de sortie 8 est adaptée à l'extrémité inférieure de la chambre de vaporisation pour le réactif vaporisé. Un élément 9 fait de matériau céramique non fritté, comme un verre au borosilicate, est adapté concentriquement par rapport à la chambre 5 de vaporisation, l'extrémité inférieure de cet élément étant soutenue et reposant contre la surface intérieure de la chambre de vaporisation 5 et l'extrémité supérieure étant connectée au tube d'alimentation 10 adapté à la buse d'alimentation 6 du liquide. L'élément 9 a une structure poreuse ayant une dimension de pores d'environ 10 nm. Le tube d'alimentation est adapté pour s'ajuster dans un trou à l'extrémité supérieure de l'élément poreux en forme de barreau.

Dans ce mode de réalisation du vaporisateur, le liquide devant être vaporisé est pompé dans l'élément poreux 9, dans lequel il est absorbé. Le gaz porteur est introduit par la buse 7 dans la chambre de vaporisation, dans laquelle il s'écoule au-delà de l'élément de matériau poreux et entraîne le composé vaporisé jusqu'au point d'application. Dans une opération en régime stationnaire, il se forme des gradients "d'humidité" axial et radial à l'intérieur du matériau poreux de la façon décrite ci-dessus.

Les éléments chauffants électriques 11 sont adaptés pour entourer la chambre de vaporisation 5 afin de porter de l'énergie thermique dans le système. Les éléments de chauffage sont adaptés pour chauffer l'élément 9 poreux en forme de barreau sur toute sa longueur. Le but est de transporter suffisamment de chaleur pour vaporiser le réactif liquide.

EXEMPLE

La discussion suivante vise à expliquer l'application du procédé selon l'invention au dépôt d'un film mince transparent d'oxyde d'étain dopé avec du fluor (SnO_2, F) par le procédé APCVD (dépôt de vapeur chimique sous pression atmosphérique). Les réactifs liquides employés dans le procédé sont le tétrachlorure d'étain (SnCl_4), le méthanol (CH_3OH) et l'eau (H_2O). Le procédé utilise de l'oxygène (O_2) comme oxydant complémentaire et diluant du mélange gazeux et de l'azote (N_2) comme gaz porteur. Du

trichlorobromométhane (CF_3Br) gazeux est employé pour le dopage au fluor.

La figure 4 représente par un diagramme la configuration de l'appareil APCVD. Les principales parties de l'appareil comprennent une bande transporteuse 21 sur laquelle sont placés les substrats de support 22, une chambre formant un four 23 et des éléments de chauffage 24, ainsi que les buses de réactifs 25 par lesquelles les précurseurs gazeux sont mis en contact avec les substrats de support 22. La croissance du film mince a lieu sous les orifices des buses.

Les substrats de verre 22 placés sur la bande transporteuse 21 de l'appareil APCVD se déplacent lentement au-delà des buses de réactifs 25 dans le four 24, qui travaille typiquement à une température d'environ 500°C . Pour le procédé de dépôt APCVD d'oxyde d'étain, le nombre de ces buses 25 est habituellement de deux, ce qui augmente les possibilités de faire sur mesure les films minces puisque différents procédés de dépôt peuvent être conduits sous les buses. De plus, on obtient une capacité améliorée de l'appareil en utilisant deux buses.

La vitesse de déplacement de la bande 21 est typiquement de l'ordre d'environ 25 cm/mn. Les valeurs citées à titre d'exemple des débits d'alimentation des produits chimiques sont les suivantes :

25	Buse 1	SnCl_4	15 ml/h
		H_2O	30 ml/h
		CH_3OH	25 ml/h
		O_2	150 l/h*
		N_2	200 l/h*
30	Buse 2	SnCl_4	60 ml/h
		H_2O	30 ml/h
		O_2	300 l/h*
		CF_3Br	60 l/h*
		N_2	200 l/h*

* dans les conditions normales de température et de pression.

La quantité d'azote requise en tant que gaz porteur et diluant du mélange de réactifs dépend de la géométrie et des dimensions du four 24. Avec les débits d'alimentation des réactifs indiqués plus haut, un film de SnO_2F de $1\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur peut être
5 déposé en une minute à 500°C sur une longueur de substrat d'environ 25 cm. La résistance de feuille du film est de 10 . . . 20 ohm/ \square et l'aspect visuel du film est laiteux mat en raison de la texture fortement profilée de la surface.

La figure 5 montre par un diagramme une mise en
10 oeuvre avantageuse du procédé décrit plus haut comprenant le procédé de vaporisation et de dosage selon la présente invention pour les produits chimiques liquides.

Les quantités mentionnées plus haut d'agents
chimiques liquides sont si faibles que leur pompage sous forme
15 d'écoulement stationnaire vers un vaporisateur classique est difficile en raison des forces de tension superficielle qui tendent à favoriser la formation de gouttelettes. Dans le vaporisateur 5 ... 11, décrit plus haut, qui dans la figure 5 porte le numéro de référence 26, le matériau poreux 9 employé absorbe le liquide et empêche
20 ainsi la formation de gouttelettes et le passage du liquide de provoquer des fluctuations dans l'écoulement sortant du vaporisateur.

Le système requiert au maximum 5 pompes doseuses
27, 5 éléments de vaporisation 26, 8 débitmètres 28 ou contrôles
25 de débit volumétrique correspondants et 3 récipients de produits chimiques 29; bien sûr, des tuyaux convenables pour les composés chimiques et liquides doivent aussi être fournis. Le nombre de buses est de deux (31 et 32). Dans le cas où l'alimentation de la buse 31 à partir de sources séparées d'eau et de méthanol n'est
30 assurée que par une seule source constituée par un mélange de celles-ci selon des proportions convenables, un vaporisateur et un débitmètre d'azote/régulateur de débit volumétrique peuvent être enlevés du système. Ceci est possible grâce au fait que le vaporisateur fonctionne selon un régime stationnaire dans lequel
35 des effets de distillation n'altèrent pas la composition du mélange

sortant par rapport à celle du mélange d'alimentation.

- Il est avantageux que le vaporisateur selon la présente invention soit adapté en tant que partie intégrante de la buse d'alimentation de gaz dans l'appareil CVD, parce que la
- 5 chaleur dissipée par la buse fonctionnant à température constante peut être dirigée sur le matériau poreux pour vaporiser les réactifs liquides. Avec cet arrangement, les éléments de chauffage séparés du vaporisateur peuvent être supprimés.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour introduire un réactif liquide dans réacteur chimique fonctionnant avec des réactifs en phase vapeur, selon lequel :

5 - un débit de réactif prédéterminé est envoyé dans un vaporisateur (4) dans lequel le réactif est soumis à une vaporisation, après quoi

 - la vapeur résultante est transportée vers le réacteur chimique, dans lequel le réactif réagit avec un substrat contenu
10 dans le réacteur ou d'autres matériaux de départ, caractérisé en ce que :

 - dans le vaporisateur, le réactif est absorbé dans un matériau poreux (9), auquel est transférée la chaleur nécessaire pour la vaporisation.

15 2. Procédé suivant la revendication 1, dans lequel le vaporisateur (4) fonctionne dans des conditions de régime stationnaire, le débit volumétrique du liquide en fonction du taux d'entrée de chaleur de vaporisation dans le matériau poreux étant ajusté de telle sorte que le taux de vaporisation du liquide à partir
20 du matériau poreux est égal au taux d'entrée au moins pendant une période de temps moyennée.

 3. Procédé suivant la revendication 2, dans lequel un mélange liquide composé d'au moins deux réactifs est introduit dans la vaporisateur (4), une vapeur ayant une composition au
25 moins pratiquement égale à celle du mélange liquide étant produite par le vaporisateur fonctionnant dans des conditions de régime stationnaire.

 4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le débit volumétrique du réactif
30 en phase gazeuse est ajusté pour correspondre au moins pratiquement à la quantité de réactif vaporisé introduite dans le réacteur par unité de temps.

 5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le volume du matériau poreux (9)
35 est sélectionné de telle sorte qu'il ne peut apparaître aucune

17

traversée de liquide à la température de fonctionnement choisie.

6. Procédé suivant la revendication 5, dans lequel la capacité de vaporisation du matériau poreux (9) est augmentée par accroissement de l'entrée de chaleur dans ce matériau.

5 7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le matériau poreux a la forme d'un barreau allongé, cet élément du matériau poreux (9) étant maintenu dans une position orientée pratiquement verticalement, si bien que l'écoulement de liquide est envoyée sur
10 la partie supérieure du matériau et laissée s'étaler à l'intérieur du matériau par gravité et sous l'effet des forces d'interaction physiques entre le liquide et le matériau poreux.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le matériau poreux (9) est
15 un matériau de type céramique non fritté ou un graphite.

9. Appareil pour l'introduction des réactifs liquides dans un réacteur chimique, dans lequel les réactifs sont en phase vapeur, cet appareil comprenant :

- au moins une source (2) de réactif liquide,
 - 20 - une pompe (3) connectée à cette source, capable de transférer ce réactif liquide avec un débit volumétrique désiré à partir de cette source,
 - un vaporisateur (4) connecté à la sortie de cette pompe (3), capable de vaporiser l'écoulement de liquide reçu en provenance
25 de la pompe et raccordé au réacteur chimique pour transporter ce réactif en phase vapeur dans ce réacteur,
- caractérisé en ce que ce vaporisateur (4) comprend :
- une chambre de vaporisation (5) ayant une buse d'entrée (6) pour le réactif liquide, une buse d'entrée (7) pour le gaz porteur et
30 une buse de sortie (8) pour le réactif vaporisé,
 - un élément (9) ajusté dans la chambre de vaporisation (5), cet élément étant fait d'un matériau poreux mouillable et communiquant avec la buse d'entrée (6) du réactif liquide, et
 - une source de chaleur (11) arrangée en association avec la
35 chambre de vaporisation (5), capable de transférer de la chaleur

19

dans l'élément poreux (9) pour vaporiser le réactif liquide introduit dans cet élément.

10. Appareil suivant la revendication 9, cet appareil comprenant une source de gaz porteur (1) connectée à ce
5 vaporisateur (4), cette source étant capable de fournir un gaz qui sert à transporter le réactif vaporisé vers le réacteur chimique (21 à 25), dans lequel cet élément poreux (9) est ajusté dans cette chambre de vaporisation de façon à former un canal d'écoulement de gaz entre la paroi de l'élément (9) et la chambre de vaporisation
10 (5), communiquant avec cette buse de sortie de vapeur (8) et fournissant un espace d'entrée libre pour le réactif en cours de vaporisation à partir de cet élément (9).

11. Appareil suivant les revendications 9 ou 10, dans lequel l'élément poreux (9) est composé d'un matériau à base de
15 céramique ou de produit minéral ou de graphite, ayant une dimension de pores de 0,1 à 100 nm, avantageusement d'environ 1 à 30 nm.

12. Appareil suivant l'une quelconque des revendications 9 à 11, dans lequel l'élément poreux a la forme d'un
20 barreau allongé (9) ayant une section droite essentiellement circulaire et un axe longitudinal orienté pratiquement verticalement, la buse d'entrée (6) du réactif liquide étant raccordée à l'extrémité supérieure de cet élément.

13. Appareil suivant l'une quelconque des revendications 9 à 12, dans lequel la source de chaleur de
25 vaporisation est composée d'éléments de chauffage (11) adaptés autour de la chambre de vaporisation (5).

14. Appareil suivant l'une quelconque des revendications 9 à 12, dans lequel le vaporisateur (4) fait corps
30 avec la buse d'entrée de vapeur d'un appareil CVD, de telle sorte que la chaleur dissipée à partir de cette buse peut être transférée à cet élément de matériau poreux.

1/3

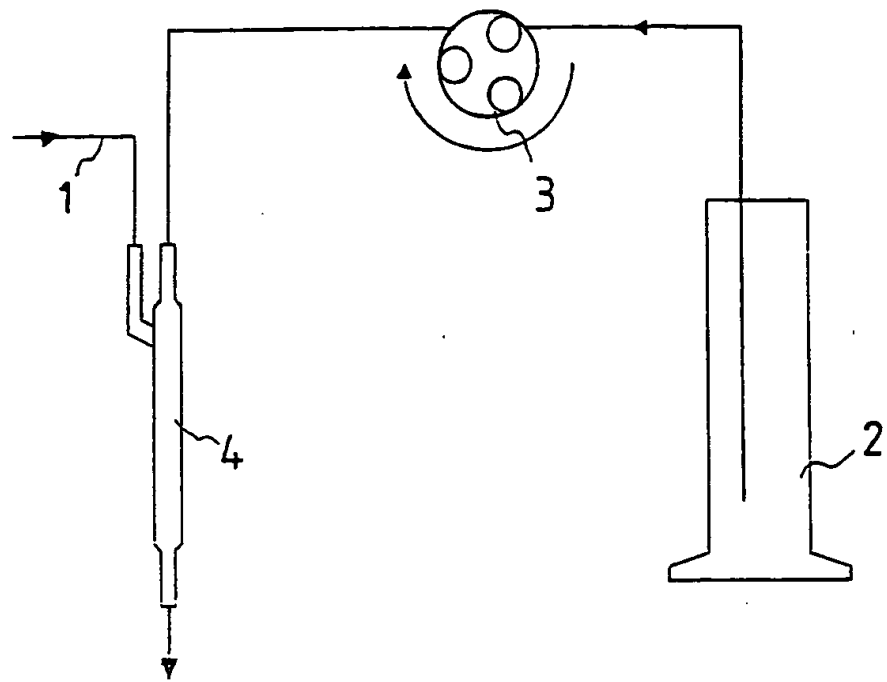


Fig. 1

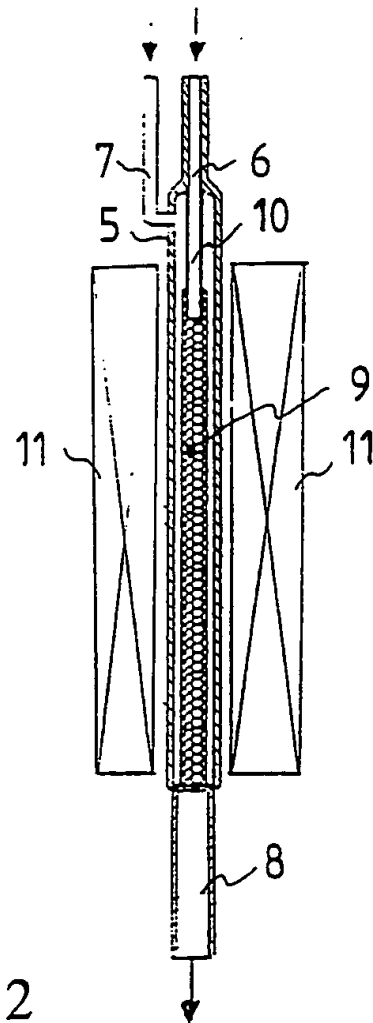


Fig. 2

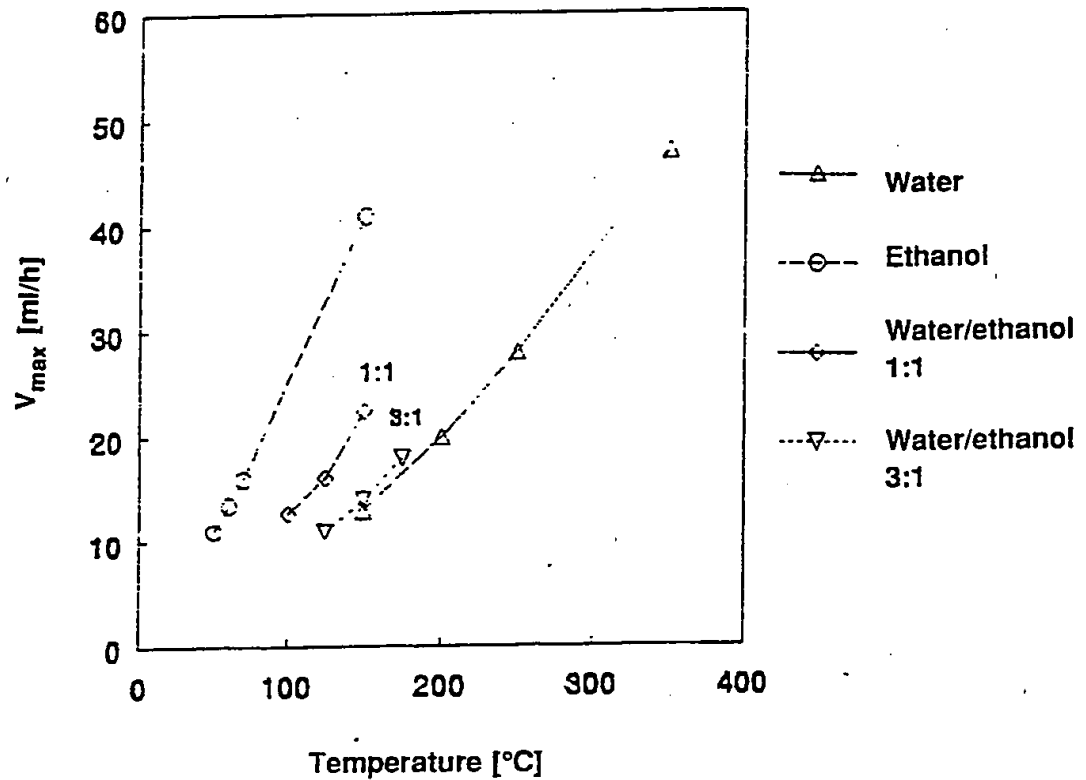


Fig. 3 Evaporation of water and ethanol, and mixtures thereof, in a vaporizer according to the invention

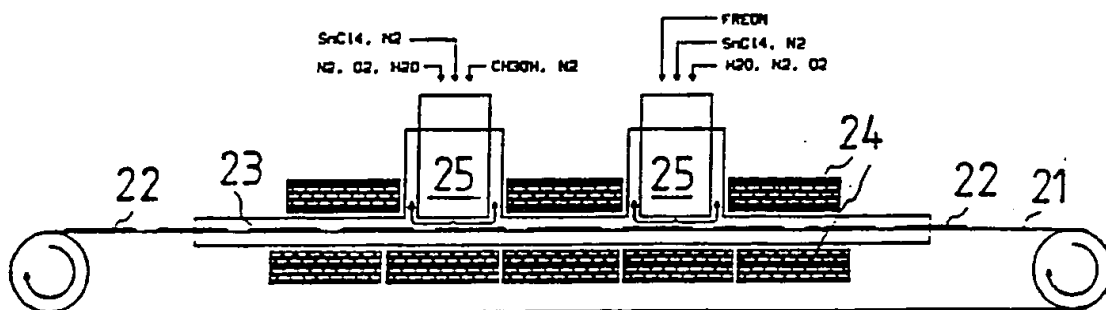


Fig. 4

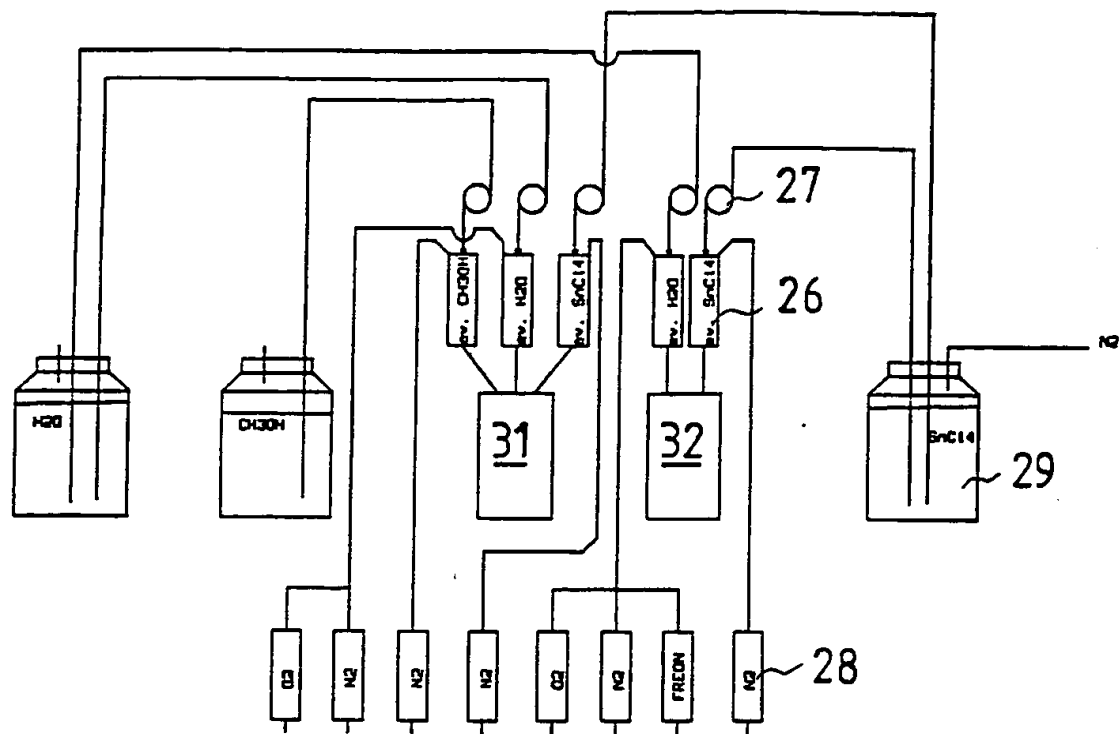


Fig. 5